

DERWENT-ACC-NO: 1986-004828

DERWENT-WEEK: 198601

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Moisture resistant optical recording material
- has recording layer contg. cationic dye, anionic
quencher and colourant on base

PATENT-ASSIGNEE: TDK CORP [DENK]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0089841 (May 4, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 60232995 A</u>	November 19, 1985	N/A
033 N/A		
JP 93026669 B	April 16, 1993	N/A
051 B41M 005/26		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 60232995A	N/A	1984JP-0089841
May 4, 1984		
JP 93026669B	N/A	1984JP-0089841
May 4, 1984		
JP 93026669B	Based on	JP 60232995
N/A		

INT-CL (IPC): B41M005/26, C09B023/00 , G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60232995A

BASIC-ABSTRACT:

Recording material has recording layer contg. cationic dye anion i.e. quencher, and colourant on a base material.

Dye's pref. of formula (I)-(V) (where Z is aromatic ring binding group; R11, R14, R21 each alkyl, aryl or alkenyl; R12 is aryl; L1, L2 is methine; I1

is 1 or 2; Y1 is hetero ring forming group; m is 0 or 1; Y2 is indonenyl group forming group; I2 is 1,2 or 3; R22 is monovalent group; k is 1-5; R31, R32 are each alkyl, aryl, polystyryl; R33 is monovalent group; R34 is H, alkyl, cyano, acyl, carboalkoxy, aminocarbonyl, acyloxy, halogen; R35 is H, halogen, alkyl; R51 is H, alkoxy, amino; A,B,C are phenyl, alkyl; n is 1 or 2).

USE/ADVANTAGE - The recording material is of heat mode type, and has improved moisture resistance with prevention of deterioration for reproducing.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MOIST RESISTANCE OPTICAL RECORD MATERIAL RECORD LAYER CONTAIN

CATION DYE ANION QUENCH COLOUR BASE

DERWENT-CLASS: E24 G06 P75 T03 W04

CPI-CODES: E05-L; E05-M; E05-N; E25-B; E25-E; E25-E01; G06-C06; G06-D07;
G06-F05;

EPI-CODES: T03-B01; W04-C01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A400	A500	A600	A960	C710	G010	G011	G014	G015	G017
G018	G019	G020	G021	G029	G040	G100	G101	G111	G141
G142	G143	G494	G498	G600	G608	G609	G641	G642	G643
H721	J012	J197	J598	L145	L199	L560	M121	M122	M124
M135	M210	M211	M212	M213	M214	M215	M216	M220	M221
M222	M223	M224	M225	M226	M231	M232	M233	M240	M261
M280	M281	M282	M283	M311	M312	M313	M314	M315	M316
M320	M321	M331	M332	M333	M340	M342	M343	M344	M349
M371	M381	M391	M411	M510	M520	M530	M531	M532	M540
M620	M630	M782	M903	Q239	Q345	Q346	Q504	R043	

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

C106	C108	D013	D014	D019	D299	D601	D660	E160	E199
F010	F012	F013	F014	F015	F016	F121	G010	G011	G012
G013	G014	G015	G016	G017	G018	G019	G020	G021	G029
G040	G100	G111	H100	H141	H181	H201	H541	H600	H608
H621	H622	H713	H716	H721	H722	H723	H724	H725	J011
J211	J221	J311	J521	J581	K0	L142	L7	L721	L730

L941 M113 M115 M119 M121 M123 M126 M129 M132 M133
M134 M135 M139 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M240 M262 M272 M273 M280 M281 M282 M312 M314 M315
M316 M321 M332 M342 M343 M344 M412 M413 M414 M417
M510 M511 M512 M520 M521 M530 M531 M532 M533 M540
M640 M782 M903 Q339 Q343 Q344 Q345 Q346 R043 W003
W030 W323 W336 W543
Ring Index
01276 02921 02928 02933

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-002264

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1986-003457

PAT-NO: JP360232995A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60232995 A
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM
PUBN-DATE: November 19, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NANBA, NORIYOSHI

ASAMI, SHIGERU

AOI, TOSHIKI

TAKAHASHI, KAZUO

KUROIWA, AKIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TDK CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59089841

APPL-DATE: May 4, 1984

INT-CL (IPC): B41M005/26, C09B023/00 , G11B007/24 , G11C013/04

US-CL-CURRENT: 428/913

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable to obtain a recording layer which is little deteriorated on reproduction and has favorable moisture resistance, by incorporating a bonded substance of a dye cation and a quencher anion as well as a dye.

CONSTITUTION: A recording layer of the optical recording medium comprises a bonded substance of a dye cation and a quencher anion. Each of the cationic dye constituting the inonic bonded substance and a dye having a positive charge which is added separately from the cationic dye is a dye having a

heterocyclic
ring comprising a hetero atom or a dye comprising a methine chain and
having a
positive charge. With the dyes incorporated in the recording layer,
writing
sensitivity is high, and S/N ratio in reading is high. On the other
hand, the
quencher anion constituting the bonded substance is preferably an
anion of a
chelate compound of a transition metal, in view of the fact that
deterioration
on reproduction is reduced and the compatibility thereof with a dye-
finding
resin is favorable. Accordingly, since the recording layer is
provided by
adding a dye to an ionic bonded substance of a dye cation and a
quencher anion,
deterioration on reproduction by reading light is slight, and light
resistance
is favorable. In addition, light absorbance is enhanced, and
reflectance is
enhanced.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-232995

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月19日

B 41 M 5/26

7447-2H

C 09 B 23/00

6785-4H

G 11 B 7/24

8421-5D ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全34頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭59-89841

⑰ 出 願 昭59(1984)5月4日

⑱ 発 明 者 南 波 憲・良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 浅 見 茂 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 発 明 者 青 井 利 樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

㉑ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 石井 陽一
最終頁に続く

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

光記録媒体

I 発明の背景

技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体の記録方法に関する。

先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読み出しヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による現像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になっている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ビットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このビットにより情報を記録し、このビットを読み出し光で検出して読

2. 特許請求の範囲

- 1) 基体上に記録層を設けしてなる光記録媒体において、記録層が色素カチオンとクエンチヤーアニオンの結合体を含み、さらに色素を含むことを特徴とする光記録媒体。

み出しを行うビット形成タイプのものがある。

このようなビット形成タイプの媒体、特にそのうち、装載を小型化できる半導体レーザーを光源とするものにおいては、これまで、Teを主体とする材料を記録層とするものが大半をしめている。

しかし、近年、Te系材料が有害であること、そしてより高感度化する必要があること、より製造コストを安価にする必要があることから、Te系にかえ、色素を主とした有機材料系の記録層を用いる媒体についての提案や報告が増加している。

例えば、He-Neレーザー用としては、スクワリリウム色素〔特開昭58-48221号 V. B. Jipson and G. R. Jones, J. Vac. Sci. Technol., 18 (1) 105 (1981)〕や、金属フタロシアニン色素（特開昭57-82084号、同57-82095号）などを用いるものがある。

また、金属フタロシアニン色素を半導体レーザー用として使用した例（特開昭58-86785号）

度大きく（同4%）、記録層の基体をとおしでの反射率が、例えばポリメチルメタクリレートでは60%程度以下になるため、低い反射率しか示さない記録層では検出できないからである。

色素蒸着膜からなる記録層の、読み出しのS/N比を向上させるためには、通常、基体と記録層との間に、Al等の蒸着反射膜を介在させている。

この場合、蒸着反射膜は、反射率を上げてS/N比を向上させるためのものであり、ビット形成により反射膜が露出して反射率が増大したり、あるいは場合によっては、反射膜を除去して反射率を減少させるものであるが、当然のことながら、基体をとおしでの記録再生はできない。

同様に、特開昭55-181880号には、IR-132色素（コダック社製）とポリ酢酸ビニルとからなる記録層、また、特開昭57-74845号には、

1,1'-ジエチル-2,2'-トリカルボシアニン

もある。

これらは、いずれも色素を蒸着により記録層形成としたものであり、媒体製造上、Te系と大差はない。

しかし、色素蒸着膜のレーザーに対する反射率は一般に小さく、反射光量のビットによる変化（減少）によって読み出し信号をうる、現在行われている通常の方式では、大きなS/N比をうることができない。

また、記録層を担持した透明基体を、記録層が対向するようにして一体化した、いわゆるエアースンドイッチ構造の媒体とし、基体をとおして書き込みおよび読み出しを行うと、書き込み感度を下げずに記録層の保護ができ、かつ記録密度も大きくなる点で有利であるが、このような記録再生方式も、色素蒸着膜では不可能である。

これは、通常の透明樹脂製基体では、屈折率がある程度の値をもち（ポリメチルメタクリレートで1.5）、また、表面反射率がある程

イオグイドとニトロセルローズとからなる記録層、さらには K.Y. Law, et al., Appl. Phys. Lett. 38 (9) 718 (1981) には、3,3'-ジエチル-12-アセチルチアテトラカルボシアニンとポリ酢酸ビニルとからなる記録層など、色素と樹脂とからなる記録層を塗布法によって成膜した媒体が開示されている。

しかし、これらの場合にも、基体と記録層との間に反射膜を必要としており、基体表面側からの記録再生ができない点で、色素蒸着膜の場合と同様の欠点をもつ。

このように、基体をとおしでの記録再生が可能であり、Te系材料からなる記録層をもつ媒体との互換性を有する、有機材料系の記録層をもつ媒体を実現するには、有機材料自身が大きな反射率を示す必要がある。

しかし、従来、反射層を積層せずに、有機材料の単層にて高い反射率を示す例はきわめて少ない。

わずかに、バナジルフタロシアニンの蒸着膜

が高反射率を示す旨が報告 (P. Kivits, et al., Appl. Phys. Part A 28 (2) 101 (1981), 特開昭55-87033号) されているが、おそらく昇華温度が高いためであろうと思われるが、書き込み感度が低い。

また、チアゾール系やキノリン系等のシアニン色素やメロシアニン色素が報告 (山本他, 第27回 応用物理学会予稿集 1p-P-8 (1980)) されており、これにもとづく提案が特開昭58-112780号になされているが、これら色素は、特に塗膜として設けられたときに、溶剤に対する溶解度が小さく、また結晶化しやすく、さらには読み出し光に対してきわめて不安定でただちに脱色してしまい、実用に供しえない。

このような実状に鑑み、本発明者らは、先に、溶剤に対する溶解度が高く、結晶化も少なく、かつ熱的に安定であって、塗膜の反射率が高いインドレニン系のシアニン色素を単層膜として用いる旨を提案している (特開昭57-134397号、同57-134170号)。

号)。

しかし、正電荷をもつヘテロ原子を含むヘテロ環を有する色素、または正電荷をもつメチン鎖を有する色素は、通常、対アニオンをもち、また遷移金属の錯体からなるクエンチャーの配合物は、通常、対アニオンを有するので、これらの存在により耐湿性に問題がある。

このため、耐湿性を改善し、保存性を改良するために、正電荷をもつヘテロ原子を含むヘテロ環を有する色素のカチオン、または正電荷をもつメチン鎖を有する色素のカチオンと、遷移金属錯体からなるクエンチャーのアニオンとの等モルイオン結合体による塗膜の提案を行っている (特開昭58-14848号)。

ところで、色素カチオンと遷移金属錯体クエンチャーアニオンの等モルイオン結合体では色素の比率が相対的に小さくなり、塗膜単位重量当りの色素が薄められてしまうので、光記録媒体としての吸収率、反射率がやや低く、書き込み感度と読み出しのS/N比が十分でない場合

また、インドレニン系、あるいはチアゾール系、キノリン系、セリナゾール系等の他のシアニン色素においても、長鎖アルキル基を分子中に導入して、溶解性の改善と結晶化の防止がはかれることを提案している (特開昭57-182588号、同57-177778号等)。

さらに、光安定性をまし、特に読み出し光による脱色 (再生劣化) を防止するために、シアニン色素に遷移金属の錯体からなるクエンチャーを添加する旨の提案を行っている (特開昭57-188832号、同57-188048号等)。

さらに、スチリル系、インドリル系、ピリリウム、チアピリリウム、セリナピリリウムないしテルロピリリウム系、ポリメチン系等の色素が正電荷をもつヘテロ元素を含むヘテロ環を有する色素、または正電荷をもつメチン鎖を有する色素にクエンチャーを添加して、再生劣化が減少する旨の提案も行っている (特開昭58-181387号、同58-181388号、同58-181389号、同58-183454号、同58-183455号、同58-183456

がある。

さらに、色素カチオンと遷移金属クエンチャーアニオンの等モルイオン結合体では一般に溶解性が悪く、成膜性が悪い場合が多く、そのためS/N比等も十分大きな値がえられない問題がある。

II 発明の目的

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであって、その主たる目的は、再生劣化がきわめて少なく、耐湿性が良好な色素を含む記録層を有する光記録媒体を提供することにある。

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち本発明は、

基体上に記録層を設けしてなる光記録媒体において、記録層が色素カチオンとクエンチャーアニオンの結合体を含み、さらに色素を含むことを特徴とする光記録媒体である。

III 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の光記録媒体の記録層は、色素カチオンとクエンチャーアニオンとの結合体を含む。

この場合、色素カチオンとクエンチャーアニオンとのイオン価数については制限はなく、種々の組合せが可能であるが、通常は、両者は1価である。

すなわち、色素カチオンを D^+ 、クエンチャーアニオンを Q^- とすると、通常、結合体は、 $D^+ \cdot Q^-$

のものである。

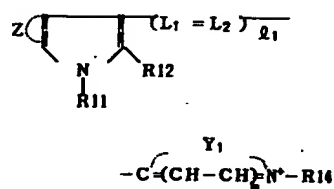
本発明におけるイオン結合体を構成する色素のカチオンには特に制限はなく、種々のものを用いることができる。

ただ、このような各種色素のカチオンとして、記録層中に含有させたとき、書き込み感度が高く、読み出しのS/N比が高いものは、正電荷をもつヘテロ原子を含むヘテロ環を有する

色素のカチオンか、あるいは正電荷をもつメチン鎖を有する色素のカチオンである。

このような場合、正電荷をもつヘテロ原子を含むヘテロ環を有する色素のカチオンとしては、特に下記一般式(I)～(IV)で示されるものが好ましい。

一般式(I)



上記一般式(I)において、

Zは、融合ベンゼン環またはナフタレン環を形成するのに必要な原子群を表わし、

R11は、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わし、

R12は、置換または非置換のアリール基を表し、

L1およびL2は、それぞれ、置換または非置換のメチン基を表わし、

R1は、1または2であり、

Y1は、含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表わし、

mは、0または1であり、

R14は、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わす。

上記一般式(I)において、両端の含窒素環のH原子に結合するR11およびR14は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わす。

この場合、これらの基の炭素原子数には特に制限はない。また、アルキル基としては、鎖状であっても環状であってもよい。

そして、これらの基が置換体である場合、置換基としては、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミド基、アルキルスルホンアミド基、アルキルオキシ基、アルキルアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールアミド基、アリールスルホンアミド基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、アリールカルバモイル基、アリールスルファモイル基、ハロゲン原子等、あるいはこれらの1つ以上が他を置換したものなどがある。

また、一般式(I)の左端のインドール環またはベンズインドール環の2位に結合するR12は、置換または非置換のアリール基(特にフェニル基)である。

この場合、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

一方、Zは、縮合ベンゼン環またはナフタレン環を形成するのに必要な原子群を表わし、これによりメチン鎖の左端には、インドールまたはベンズインドール環(α-またはβ-のいずれの異性体でもよい)が結合するものである。

そして、これら環中の所定の位置には、さらに他の置換基が結合していてもよい。

このような置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カ

ルボン酸基、スルホン酸基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等、

あるいはこれらの1種以上がこれらのうちの他の基をさらに置換したものなど、種々の置換基であってよい。

さらに、メチン鎖の右端には、Y₁によって完成される含窒素ヘテロ環が結合する。ただし、メチン鎖とN原子とは、m=0にてメチン鎖に結合する炭素原子のとなりに位置するか、m=1にて、ヘテロ環中、メチン鎖に結合する炭素原子とジメチンを介して位置する。

このような場合、Y₁を含む右端の環としては、シアニン色素における公知の種々の含窒素ヘテロ環いずれであってよい。

例えば、チアゾール環、ベンズチアゾール環、ナフトチアゾール環(αおよびβ)、チアジアゾール環、オキサゾール環、ベンズオキサ

ゾール環、ナフトオキサゾール環、セレナゾール環、ベンズセレナゾール環、ナフトセレナゾール環、キノリン環、ピリミジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、インドール環(特に、3,3-ジアルキル-2-インドレニル等)、ナフチリジン環、チアゾロピリジン環、チアゾロキノリン環、オキサゾロキノリン環、ピロロピリジン環等である。

そして、これら環には、上記左端のインドール環またはベンズインドール環と同様の置換基が結合してもよい。

さらに、L₁およびL₂は、置換基を有してもよいメチン基であるが、通常はCHである。

また、これらで形成されるメチン鎖は、その途中に環を含んでいてもよい。











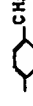










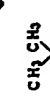
また、R₁は、1または2である。

次に、上記一般式(I)で示される色素カチオンの具体例を挙げる。

なお、下記において、Φは左端のZを含む環

であり、このうち1がインドール環、も1がベンズインドール環を表わす。

また、Φは、Yを含む環である。

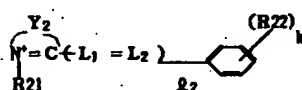
2	RI1	RI2	RI1, RI2	RI1, RI2	RI1
D-113	CH ₃		CH 2		CH ₃
D-114	CH ₃		CH 2		CH ₃
D-115	CH ₃		CH 3		CH ₃
D-116	CH ₃		CH 3		CH ₃
D-117	CH ₃		CH 1		CH ₃
D-118	C ₂ H ₅		CH 1		C ₂ H ₅
D-119	C ₂ H ₅		CH 1		C ₂ H ₅
D-120	CH ₃		CH 1		CH ₃
D-121	CH ₃		CH 1		CH ₃
D-122	CH ₃		CH 1		CH ₃
D-123	CH ₃		CH 2		CH ₃

C_2H_5	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_4H_9	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
2	2	3	3	2	1	2	3	2	2
CH	CH	CH	CH	CH	CH	CH	CH	CH	CH
D-124 b1 C_2H_5	D-125 b1 CH_3	D-126 b1 C_2H_5	D-127 b1 C_2H_5	D-128 b1 C_4H_9	D-129 b1 CH_3	D-130 b1 CH_3	D-131 b1 CH_3	D-132 b1 CH_3	D-133 b1 CH_3

これら色素の陰アニオン、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $ClSO_3^-$ 、 BF_4^- 等との結合体は、 $l = 1$ または 2 の場合、米国特許第 3615810 号、同第 3314788 号、同第 3505070 号、特公開 47-20727 号、同 58-48343 号、同 58-14111 号、同 58-1788 号等に従い合成される。

また、 $l = 2$ および 3 の場合は、J. Chemical Society, 1266 (1961), Berichte, 94, 838 (1980), Bulletin of the Chemical Society of Japan, 43, 1588 (1970) に準じて、メチン鎖を延長し、 α 、 β -不飽和アルデヒドとした後、上記方法に従い合成される。

一般式 (II)



上記一般式 (II) において、

Y_2 は、縮合環を有してもよいインドリニル基を完成させるために必要な原子群を表わす。

R_{21} は、置換または非置換のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を表わし、

L_1 および L_2 は、それぞれ、置換または非置換のメチン基を表わし、

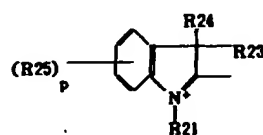
l_2 は、1、2 または 3 の整数である。

R_{22} は、1 個の基を表わす。 *nonvalent*

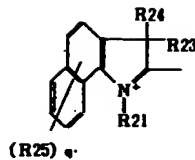
k は、0 または 1~5 の整数である。ただし、 k が 2 以上のとき、複数の R_{22} は互いに異なっている同一であってもよい。

上記一般式 (II) において、 Y_2 で完成される環は、下記のものであることが好ましい。

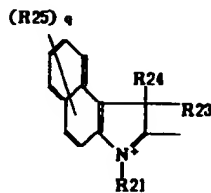
(I)



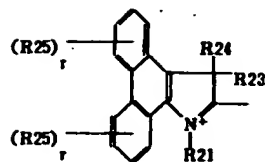
(Φ II)



(Φ III)



(Φ IV)



ることが好ましい。この場合、3位に結合する2つの置換基R23、R24としては、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。そして、これらのうちでは、炭素原子数1または2、特に1の非置換アルキル基であることが好ましい。

また、これら環中の所定の位置には、さらに他の置換基R25が結合していてもよい。

このような置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホ

上記一般式(II)において、R21は、置換または非置換のアルキル基(例えばメチル、エチル、ブチル、オクチルなど)、アリール基(例えばフェニルなど)、またはアルケニル基(例えばアリル、メタアリルなど)である。

R21の炭素原子数には特に制限はない。

また、これらが置換されたものである場合、置換基としては、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アルキルスルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールカルボニルオキシ基、アリールアミド基、アリールスルホンアミド基、アリーロキシカルボニル基、アリールアミノ基、アリールカルバモイル基、アリールスルファモイル基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、ハロゲン原子等いずれであってもよい。

さらに、式(Φ I)~(Φ IV)において、その3位には、2つの置換基R23、R24が結合す

る。置換基としては、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホ

ンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等、種々の置換基であってよい。

そして、これらの置換基の数(p, q, r)は、通常、0または1~4程度とされる。

なお、p, q, rが2以上であるとき、複数のR25は、互いに異なるものであってもよい。

L1, L2は、前記と同じく、置換されていてもよいメチン基であるが、通常はCHである。

そして、これらで形成されるメチン鎖は、その途中に環を含んでいてもよい。

22は、1、2または3のいずれであってもよい。

R22は、1個の基を表わし、k=0, 1, 2, 3, 4または5である。この場合、k≥2のときは、複数のR22は互いに同一でも異なるものであってもよい。

そのうちの1つはp-位に結合し、また他の1つはm-位に結合し、p-位に結合するR22は、置換または非置換のジアルキルアミノ基またはアルキルオキシ基であると好適である。この場合の置換体の置換基としては、スルホン酸基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボン酸基などがある。

次に、一般式(II)で示される色素カチオンの具体例を挙げる。

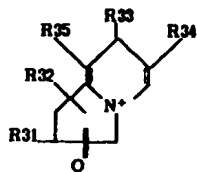
φ	R21	R23, R24	R25	L1, L2	Q2	R22
D* II 1	CH3	CH3	H	CH	1	P-N(CH3)2
D* II 2	CH3	CH3	H	CH	2	P-N(CH3)2
D* II 3	CH3	CH3	8-OC2H5	CH	2	P-N(C4H9)2
D* II 4	C2H5	CH3	H	CH	1	(P-N(CH3)2)-O-CH3
D* II 5	CH3	CH3	H	CH	3	P-N(CH3)2
D* II 6	CH3	CH3	8-OC2H5	CH	2	P-N(C4H9)2
D* II 7	CH3	CH3	H	CH	2	P-N(CH3)2
D* II 8	CH3	CH3	H	CH	2	P-N(CH3)2
D* II 9	C2H5	CH3	H	CH	2	(P-N(CH3)2)-O-CH3
D* II 10	CH3	CH3	H	CH	3	P-N(C4H9)2
D* II 11	CH3	CH3	H	CH	2	-N(CH3)2

29

このような色素カチオンの酸アニオンとの結合体は、Q = 1または2の場合、特公開 31-5920号、未開特許第 1845404号、同第 3852283号、同第 3384487号、特公開 57-48058号等に従い合成される。

また、Q = 2および3の場合は、J. Chemical Society, 1268 (1961), Berichte, 94, 838 (1961), Bulletin of the Chemical Society of Japan, 43, 1588 (1970) に準じて、メチン鎖を延長し、α, β-不飽和アルデヒドとした後、上記方法に従い合成される。

一般式(III)



上記一般式(III)において、

R31およびR32は、それぞれ、アルキル基、アリール基、または付加インドリジン基もしくはインドリジニウム基、もしくはこれらの組み合わせを有するポリスチリル基を表わす。

R33は、インドリジノン核と共に有機発色団を構成する、特公開58-17164号に記載されているような1個の基を表わす。

R34は、水素、アルキル基、シアノ基、アシル基、カルボアルコキシ基、アミノカルボニル基、アシルオキシ基またはハロゲンを表わす。

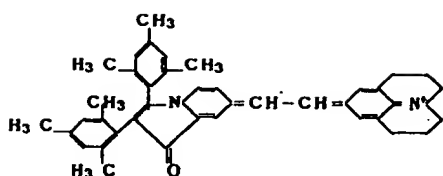
R35は、水素、ハロゲンまたはアルキル基を表わす。

このような色素カチオンの酸アニオンとの結合体は、特公開58-17164号の記載に従い容易に合成される。

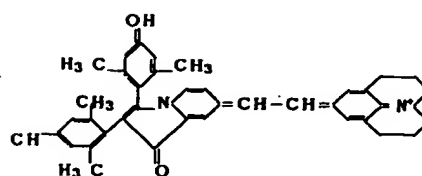
以下に、これら色素カチオンの代表例を挙げる。

なお、以下において、φはフェニル基を表わす。

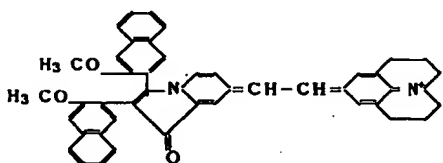
D⁺ III 1



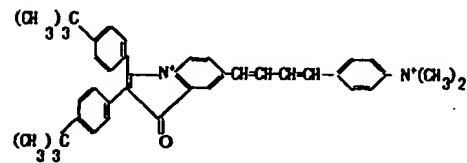
D⁺ III 4



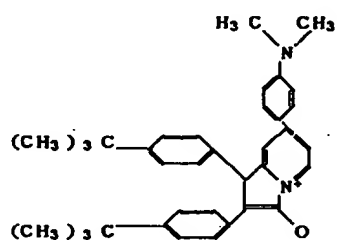
D⁺ III 2



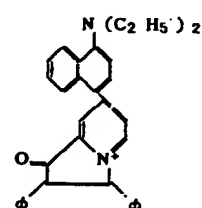
D⁺ III 5



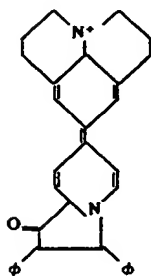
D⁺ III 3



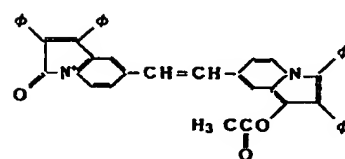
D⁺ III 6



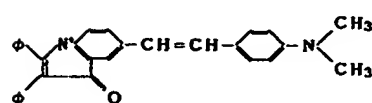
D⁺ III 7



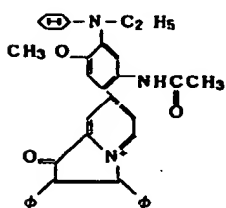
D⁺ III 10



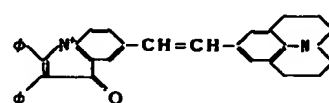
D⁺ III 11



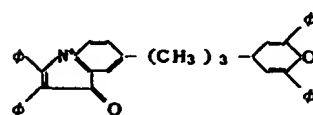
D⁺ III 8



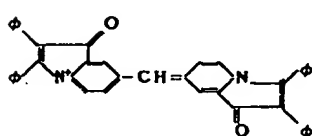
D⁺ III 12



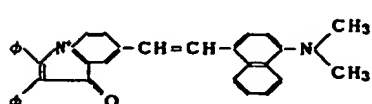
D⁺ III 13



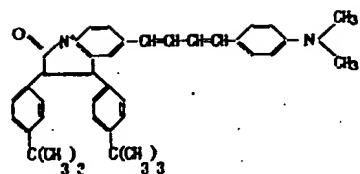
D⁺ III 9



D⁺ III 14



D⁺ III 15



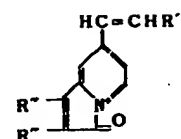
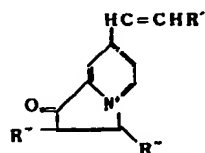
D⁺ III 20



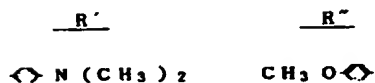
D⁺ III 21



D⁺ III 22



D⁺ III 16



D⁺ III 17



D⁺ III 18



D⁺ III 19



D⁺ III 23



D⁺ III 24



D⁺ III 25



D⁺ III 26



一般式 (IV)



上記一般式 (IV) において、

R₄₁, R₄₃およびR₄₅は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、直接もしくは2個の連結基を介して結合する置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基もしくはヘテロ環残基、またはモノもしくはポリメチン鎖を有する基を表わし、

R₄₂およびR₄₄は、それぞれ、水素原子、または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わし、

R₄₂とR₄₃、またはR₄₄とR₄₅は、互いに結合して縮合環が形成されていてもよく、

Xは、O、S、SeまたはTeを表わす。

すなわち、一般式 (IV) で示されるものは、ビリリウム、チアビリリウム、セレナビリリウムないしテルロビリリウム系の色素カチオンを

包含する。

上記一般式(IV)において、R 41、R 43およびR 45は、同一でも異なっているもよく、それぞれ、水素原子；ハロゲン原子；直接もしくは2個の連結基(-O-、-NH-、-NHR'-ただしR'はアルキル基、アリール基等)を介して結合する置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基もしくはヘテロ環残基；またはモノもしくはポリメチン鎖を有する基を表わす。

このような基のうち、特に好適なものは下記のものである。

- 1) 水素原子
- 2) ハロゲン原子
- 3) それぞれ置換または非置換のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロ環残基、またはモノもしくはジアルキルアミノ基等。

特に、置換または非置換のアルキル基(メチル、エチル、n-アシルなど)、置換または非置換のアリール基(フェニル、p-メチル、m-メチル

アミノフェニルなど)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシなど)、アリーロキシ基(フェノキシなど)等。

- 4) 下記モノまたはポリメチン鎖を有する基
- i) $\{CR' = CR''\}_n CH = A_1$

(ここに、A₁は、単環または多環のヘテロ環2価残基、例えばオキサゾリリデン、チアゾリリデン、セレナゾリリデン、イミダゾリリデン、ピラニリデン、チアピラニリデン、セレナピラニリデン、テルロピラニリデン、オキサインドラジニリデン、ベンゾオキサゾリリデン、ベンゾチアゾリリデン、ベンゾピラニリデン、ベンゾチアピラニリデン、ベンゾセレナピラニリデン、ベンゾテルロピラニリデンなど)を表わし、

R', R''は、水素原子、ハロゲン、または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基であり、

nは0~3の整数である。)

- ii) $\{CR' = CR''\}_n A_2$

(ここに、A₂は、水素原子、アルキル基(メチル、エチルなど)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシなど)、アリール基(フェニル、ナフチルなど)、置換もしくは非置換のアミノ基(ジメチルアミノなど)、ジアルキルアミノアリール基(ジメチルアミノフェニルなど)、単環または多環のヘテロ環残基(オキサゾリル、8-ジユロリジル、チアゾリル、セレナゾリル、イミダゾリル、ピリリウム、チアピリリウム、セレナピリリウム、テルロピリリウム、ピリジニル、フラニル、チオフェニル、セレノフェニル、テルロフェニル、オキサインドラジニル、ベンゾキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾセレナゾリル、ベンゾピリリウム、ベンゾチアピリリウム、ベンゾセレナピリリウム、ベンゾテルロピリリウムなど)を表わし、

R'およびR''は、前記に同じであり、

nは0~2の整数である。)

さらに、R 42およびR 44は、同一でも異なっ

ていてもよく、それぞれ水素原子；または前記R 41、R 43、R 45におけるときと同様に置換されるか、あるいは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わす。

このような場合、R 42とR 43、あるいはR 44とR 45は、互いに結合して、炭素原子約5~20程度の単環ないし多環の縮合炭素環を形成してもよい。

縮合炭素環としては、特に、置換ないし非置換のベンゼン環が好適である。



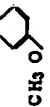

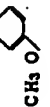

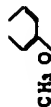

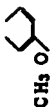

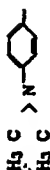
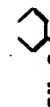





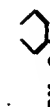


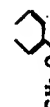



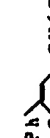




さらにXは、O、S、SeまたはTeであり、それぞれの原子に応じ、ピリリウム系、チアピリリウム系、セレナピリリウム系またはテルロピリリウム系の色素となるものである。

このような色素の酸アニオン結合体は、特開昭58-32878号 および J. Org. Chem. 47 27 5235~5238 (1982) 等に従い合成される。

次に、上記一般式(IV)で示される色素の具体例を挙げる。

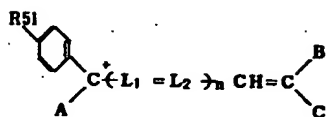
なお下記においてphはフェニル基を表わす。

Y	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅
D ⁺ W 1 T ₀		H	CH ₃	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 2 S		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 3 O		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 4 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 5 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 6 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 7 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 8 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 9 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 10 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 11 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 12 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 13 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 14 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 15 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 16 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 17 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 18 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 19 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 20 T ₀		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 21 O		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉
D ⁺ W 22 S		H	tC ₄ H ₉	H	tC ₄ H ₉

D* W33 T e	H	H	C ₆ H ₅		D* W23 S e		H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
D* W34 T e	CH ₃	H	C ₆ H ₅		D* W24 S e		H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
D* W35 T e	CH ₃ O	H	C ₆ H ₅		D* W25 S		H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
D* W36 T e	C ₂ H ₅ O	H	C ₆ H ₅		D* W26 S		H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
D* W37 T e	C ₂ H ₅ O	H	CH ₃		D* W27 S		H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
D* W38 T e		H	C ₆ H ₅		D* W28 S		H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
D* W39 T e		H	C ₆ H ₅		D* W29 S e		H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
D* W40 T e		H	C ₆ H ₅		D* W30 S e		H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
D* W41 T e		H	C ₆ H ₅		D* W31 S e		H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
D* W42 T e		H	C ₆ H ₅		D* W32 S e		H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
D* W43 T e		H	C ₆ H ₅							
D* W44 T e		H	C ₆ H ₅							

さらに、正電荷を有するメチン鎖を有する色素カチオンとしては、下記一般式(V)で示されるものが好ましい。

一般式(V)



上記一般式(V)において、

R51は、水素原子、アルコキシ基または置換もしくは非置換のアミノ基を表わし、

A、BおよびCは、それぞれ置換または非置換のフェニル基またはアルキル基を表わすが、

A、BおよびCのうちの少なくとも1つは、 \odot R51である。

L₁およびL₂は、置換または非置換のメチン基を表わし、

nは1または2である。

上記一般式(V)において、R51は、水素原子、アルコキシ基、置換または非置換のアミノ

基を表わす。

この場合、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ等の低級アルコキシ基が好適である。

また、アミノ基としては、非置換体、モノ置換体であってもよいが、ジ置換体であることが好ましい。そして、特に、メチル、エチル、置換(ハロゲン等)もしくは非置換のベンジル基を有するジ置換アミノ基が好ましい。

これらのうち、R51としては、アミノ基であることが好ましい。

さらに、L₁およびL₂は、前記に同じく、置換または非置換のメチン基を表わすが、これらで形成されるメチン鎖中には、炭素環が形成されていてもよい。

一方、A、BおよびCは、それぞれ、置換または非置換のフェニル基またはアルキル基を表わす。

アルキル基としては、メチル、エチルが好適である。

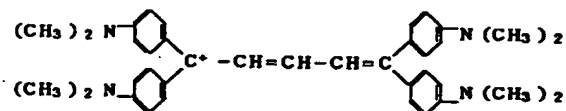
また、フェニル基としては、上記 \odot R51の他、非置換フェニル基やハロゲン等で置換されたフェニル基であってよい。

ただし、A、BおよびCのうちの1~3個は、 \odot R51でなければならない。

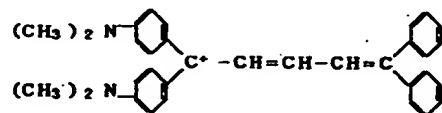
さらに、nは1または2である。

次に、上記一般式(V)で示されるポリメチン色素カチオンの具体例を挙げる。

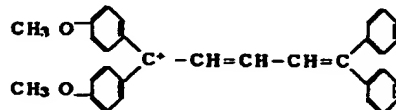
G⁺ V1



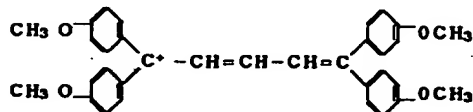
D⁺ V2



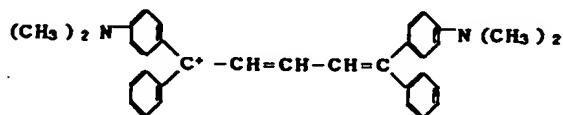
D⁺ V3



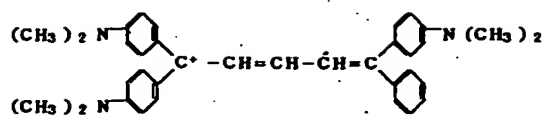
D⁺ V4



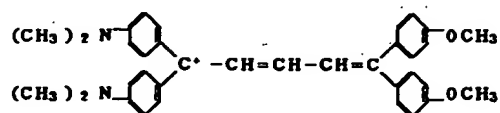
D⁺ V5



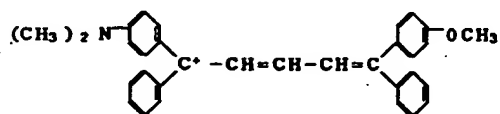
D* V 6



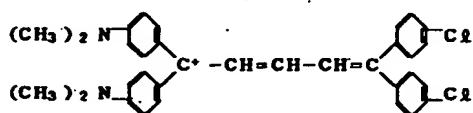
D♦ V 7



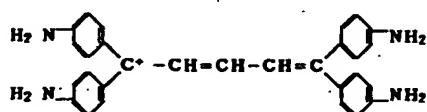
D* V 8



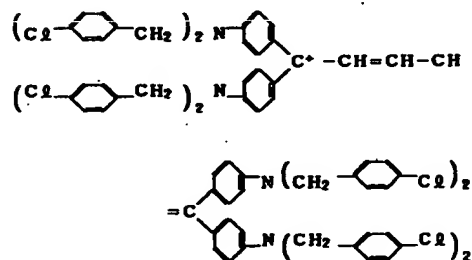
D+ V 9



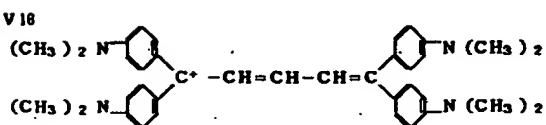
D+ V 10



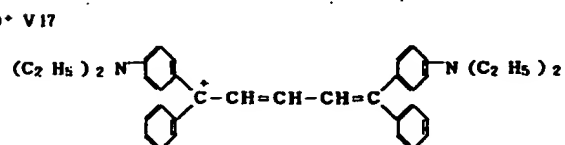
D* V 15



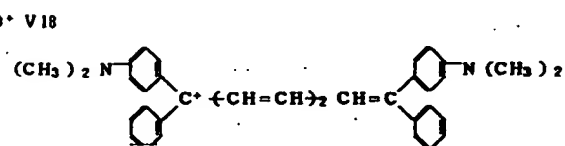
D* V 18



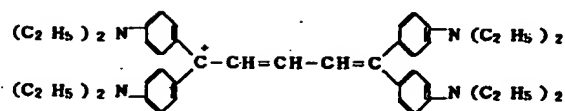
D- V 17



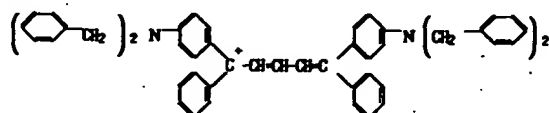
D • V 18



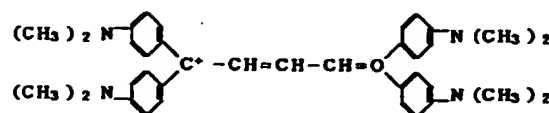
D* VII



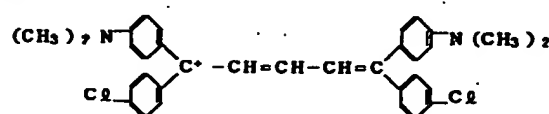
D* V 12



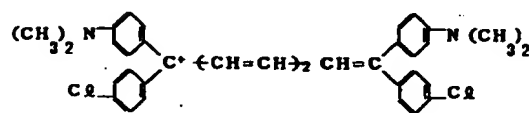
D* V 13



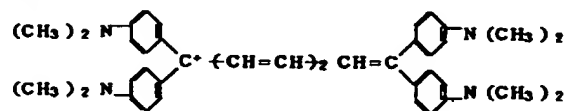
D* V 14



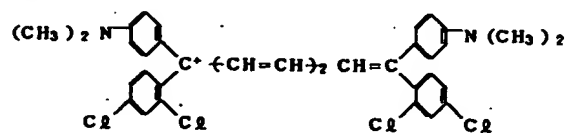
D + Vis



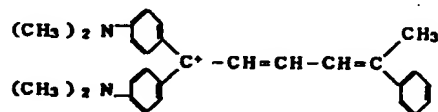
D* V 20

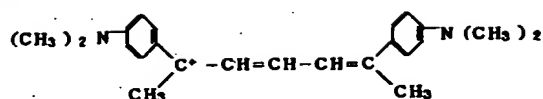
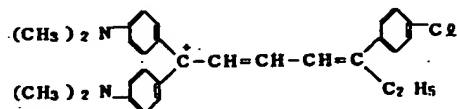
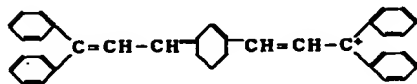
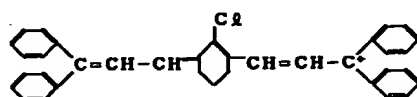
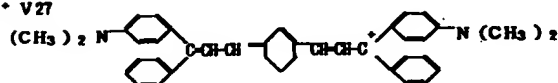
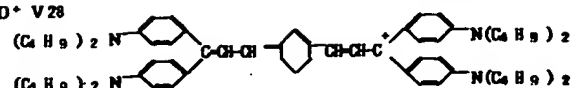
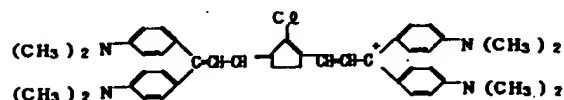
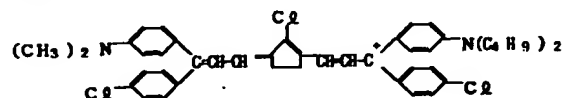
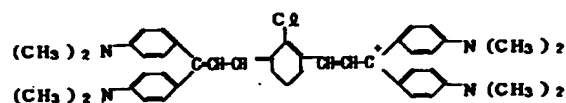
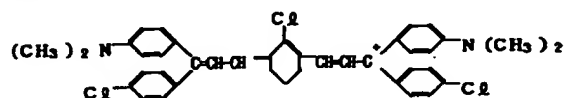
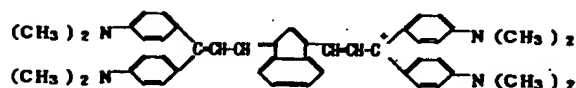
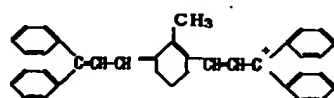
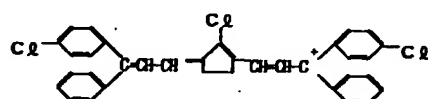


D • V 21



D* V22



D⁺ V23D⁺ V24D⁺ V25D⁺ V26D⁺ V27D⁺ V28D⁺ V29D⁺ V30D⁺ V31D⁺ V32D⁺ V33D⁺ V34D⁺ V35

このような色素カチオンの酸アニオンとの結合体は、J. Am. Chem. Soc. 80 3772 ~ 3777 (1958)や、Helv. Chim. Acta 24 389E、特開昭56-8149号、同58-181690号等に従い合成される。

これら色素カチオンは、通常、単量体の形をとるが、必要に応じ、低合体の形であってもよい。

この場合、低合体は、色素カチオンの2分子以上を有するものであって、これら色素カチオンの錯合物であってもよい。

例えば、-OH、-COOH、-SO₃H等の官能基の1種以上を、1個または2個以上有する上記色素カチオンの単独ないし共錯合物、

あるいはこれらと、ジアルコール、ジカルボン酸ないしその塩化物、ジアミン、ジないしトリイソシアナート、ジエポキシ化合物、酸無水物、ジヒドラジド、ジイミノカルボナート等の共錯合成分や他の色素との共錯合物がある。

あるいは、上記の官能基を有する色素カチオ

ンを単独で、あるいはスペーサー成分や他の色素とともに、金属系架橋剤で架橋したものであってもよい。

この場合、金属系架橋剤としては、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシド、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のキレート（例えば、 β -ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸ないしそのエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、エノール性活性水素化合物等を配位子とするもの）、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のシアレートなどがある。

さらには、 $-OH$ 基、 $-OCOR$ 基、および $-COOR$ 基（ここに、 R は、置換ないし非置換のアルキル基ないしアリール基である）のうちの少なくとも1つを有する色素カチオンの1種または2種以上、あるいはこれと、他のスペーサー成分ないし他の色素とをエステル交換反応によって、 $-COO-$ 基によって結合したも

のも使用可能である。

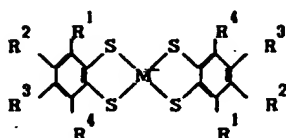
この場合、エステル交換反応は、チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシドを触媒とすることが好ましい。

加えて、上記の色素カチオンは、樹脂と結合したものであってもよい。

このような場合には、所定の基を有する樹脂を用い、上記の重合体の場合に準じ、樹脂の側鎖に、縮合反応やエステル交換反応によったり、架橋によったりして、必要に応じスペーサー成分等を介し、色素カチオンを連結する。

他方、結合体を構成するクエンチャーアニオンとしては、種々のクエンチャーのアニオン体を用いることができるが、特に、再生劣化が減少すること、そして色素結合樹脂との相溶性が良好であることなどから、遷移金属キレート化合物のアニオンであることが好ましい。この場合、中心金属としては、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Mn 、 Pd 、 Pt 等が好ましく、特に、下記の化合物が好適である。

1) 下記式で示されるビスフェニルジチオール系



ここに、 R^1 ないし R^4 は、水素またはメチル基、エチル基などのアルキル基、 Cl などのハロゲン原子、あるいはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基を表わし、

M は、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Pd 、 Pt 等の遷移金属原子を表わす。

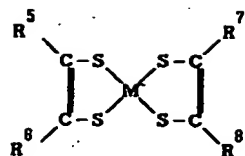
また、 M の上下には、さらに他の配位子が結合していてもよい。

このようなものとしては下記のものがある。

	R^1	R^2	R^3	R^4	M
$Q-1-1$	H	H	H	H	Ni
$Q-1-2$	H	CH_3	H	H	Ni
$Q-1-3$	H	Cl	Cl	H	Ni
$Q-1-4$	CH_3	H	H	CH_3	Ni
$Q-1-5$	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	Ni
$Q-1-6$	H	Cl	H	H	Ni
$Q-1-7$	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni
$Q-1-8$	H	Cl	Cl	Cl	Ni
$Q-1-9$	H	H	H	H	Co
$Q-1-10$	H	CH_3	CH_3	H	Co
$Q-1-11$	H	CH_3	CH_3	H	Ni
$Q-1-12$	H	$N(CH_3)_2$	H	H	Ni
$Q-1-13$	H	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	H	Ni
$Q-1-14$	H	$N(CH_3)_2$	CH_3	H	Ni
$Q-1-15$	H	$N(CH_3)_2$	Cl	H	Ni
$Q-1-16$	H	$N(C_2H_5)_2$	H	H	Ni

2) 下記式で示されるビスジチオ- α -ジケ

トシ系



ここに、 R^5 ないし R^8 は、置換ないし非置換のアルキル基またはアリール基を表わし、

M は、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Pd 、 Pt 等の遷移金属原子を表わす。

なお、以下の記載において、 ph は、フェニル基、 ϕ は、1,4-フェニレン基、 ϕ' は、1,2-フェニレン基、 $benz$ は、環上にてとなりあう基が互いに結合して縮合ベンゼン環を形成することを表わすものである。

	R^5	R^6	R^7	R^8	M
Q ⁻ 2-1	$\phi N(CH_3)_2$	ph	$\phi N(CH_3)_2$	ph	Ni
Q ⁻ 2-2	ph	ph	ph	ph	Ni
Q ⁻ 2-3	$\phi N(C_2H_5)_2$	ph	$\phi N(C_2H_5)_2$	ph	Ni

 R^{11}

A は S 、 C 又は C Q^2 を表わし、

 R^{12}

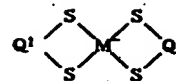
R^{11} および R^{12} は、それぞれ CN 、 $CO R^{13}$ 、 $COOR^{14}$ 、 $CONR^{15}$ 、 R^{16} または $SO_2 R^{17}$ を表わし、

R^{13} ないし R^{17} は、それぞれ水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わし、

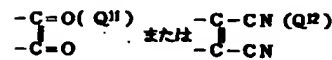
Q^2 は、5員または6員環を形成するのに必要な原子群を表わす。

	M	A
Q ⁻ 4-1	Ni	S
Q ⁻ 4-2	Ni	S
Q ⁻ 4-3	Ni	$C \begin{smallmatrix} \nearrow CN \\ \searrow CN \end{smallmatrix}$
Q ⁻ 4-4	Ni	$C(CN)_2$
Q ⁻ 4-5	Ni	$C(CN)_2$
Q ⁻ 4-6	Ni	$C \begin{smallmatrix} \nearrow CONH_2 \\ \searrow CN \end{smallmatrix}$

3) 下記式で示されるもの



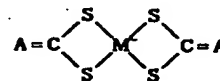
ここに、 M は、遷移金属原子を表わし、

 Q^1 は、

を表わす。

	M	Q
Q ⁻ 3-1	Ni	Q^{12}
Q ⁻ 3-2	Ni	Q^{12}
Q ⁻ 3-3	Co	Q^{12}
Q ⁻ 3-4	Cu	Q^{12}
Q ⁻ 3-5	Pd	Q^{12}

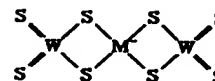
4) 下記式で示されるもの



ここに、

M は遷移金属原子を表わし、

5) 下記式で示されるもの

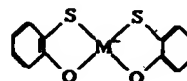


ここに、 M は遷移金属原子を表わす。

	M
Q ⁻ 5-1	Ni

この他、特開昭 58-127075号に記載したもの

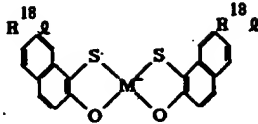
6) 下記式で示されるチオカテコールキレート系



ここに、 M は、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Pd 、 Pt 等の遷移金属原子を表わす。

また、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

7) 下記式で示されるもの



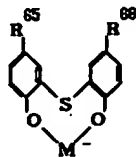
ここに、 R^{18} は、1価の基を表わし、

α は、0～6であり、

Mは、遷移金属原子を表わす。

	M	R^{18}	α
Q-7-1	Ni	H	0
Q-7-2	Ni	CH ₃	1

8) 下記式で示されるチオビスフェノレートキレート系



ここに、Mは前記と同じであり、 R^{85} および

R^{86} は、アルキル基を表わす。

85 86

 R R M

Q-8-1	$t-C_8H_{17}$	Ni
Q-8-2	$t-C_8H_{17}$	Co

なお、上記のクエンチャーアニオンの中では、上記1)のフェニルビスジチオール系のものが最も好ましい。これは、読み出し光による再生劣化がより一層少なくなり、耐光性がきわめて高くなるからである。

次に、本発明で用いる結合体の具体例を挙げる。

D 1	D + I 1	Q - 8 - 1	D 21	D + II 3	Q - 5 - 2
D 2	D + I 2	Q - 6 - 1	D 22	D + II 5	Q - 1 - 3
D 3	D + I 3	Q - 5 - 2	D 23	D + II 6	Q - 1 - 12
D 4	D + I 7	Q - 7 - 1	D 24	D + II 7	Q - 1 - 12
D 5	D + I 11	Q - 1 - 8	D 25	D + II 9	Q - 1 - 8
D 6	D + I 12	Q - 7 - 1 1	D 26	D + II 10	Q - 1 - 8
D 7	D + I 13	Q - 1 - 3	D 27	D + II 11	Q - 1 - 12
D 8	D + I 14	Q - 1 - 3	D 28	D + III 1	Q - 8 - 1
D 9	D + I 15	Q - 1 - 8	D 29	D + III 3	Q - 8 - 1
D 10	D + I 16	Q - 1 - 12	D 30	D + III 6	Q - 1 - 8
D 11	D + I 17	Q - 1 - 8	D 31	D + III 15	Q - 1 - 8
D 12	D + I 18	Q - 1 - 12	D 32	D + III 18	Q - 1 - 12
D 13	D + I 21	Q - 1 - 8	D 33	D + III 19	Q - 1 - 12
D 14	D + I 22	Q - 1 - 12	D 34	D + III 24	Q - 1 - 8
D 15	D + I 25	Q - 1 - 12	D 35	D + III 25	Q - 1 - 3
D 16	D + I 26	Q - 1 - 12	D 36	D + III 26	Q - 1 - 12
D 17	D + I 27	Q - 1 - 8	D 37	D + IV 2	Q - 6 - 1
D 18	D + I 30	Q - 1 - 8	D 38	D + IV 3	Q - 1 - 8
D 19	D + I 31	Q - 1 - 8	D 39	D + IV 5	Q - 1 - 12
D 20	D + II 2	Q - 8 - 1	D 40	D + IV 9	Q - 1 - 8

D 41	D + IV 10	Q ⁻ 1 - 8
D 42	D + IV 11	Q ⁻ 1 - 8
D 43	D + IV 15	Q ⁻ 1 - 12
D 44	D + IV 19	Q ⁻ 1 - 3
D 45	D + IV 24	Q ⁻ 1 - 8
D 46	D + IV 29	Q ⁻ 1 - 8
D 47	D + IV 57	Q ⁻ 1 - 3
D 48	D + IV 59	Q ⁻ 1 - 12
D 49	D + IV 81	Q ⁻ 1 - 12
D 50	D + V 1	Q ⁻ 1 - 12
D 51	D + V 4	Q ⁻ 1 - 3
D 52	D + V 11	Q ⁻ 1 - 8
D 53	D + V 13	Q ⁻ 1 - 12
D 54	D + V 15	Q ⁻ 1 - 12
D 55	D + V 19	Q ⁻ 1 - 12
D 56	D + V 20	Q ⁻ 1 - 8
D 57	D + V 29	Q ⁻ 1 - 8
D 58	D + V 31	Q ⁻ 1 - 8
D 60	D + V 34	Q ⁻ 1 - 3
D 60	D + V 35	Q ⁻ 1 - 3

このような本発明における結合体は、例えば以下のようにして製造される。

まず、アニオンと結合したカチオン型の色素を用意する。

この場合のアニオン (An^{-}) としては、 I^{-} 、 Br^{-} 、 ClO_4^{-} 、 BF_4^{-} 、 $CH_3 \text{ } \bigcirc \text{ } SO_3^{-}$ 、 $Cl \text{ } \bigcirc \text{ } SO_3^{-}$ 等であればよい。

このような色素は、公知のものであり、前記したような常法に従い合成される。

他方、カチオンと結合したアニオン型のクエンチャーを用意する。

この場合のカチオン (Cat^{+}) としては、特に $N^{+}(CH_3)_4$ 、 $N^{+}(C_4H_9)_4$ 等のテトラアルキルアンモニウムが好適である。

なお、これらクエンチャーは公知のものであり、常法に従い合成される。この場合、特に前記 1) のものは、特開昭 57-188932 号、特開昭 58-183080 号等に従い合成される。

次いで、これら色素とクエンチャーの等モル

を、極性有機溶媒に溶解する。

用いる極性有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド等が好適である。

また、その濃度は、0.01モル/l程度とすればよい。

この後、これに水系溶媒、特に水を加え、複分解を生起させ、沈澱をうる。加える水の量は、10倍以上の大過剰とすればよい。

なお、反応温度は、室温～90℃程度がよい。

次いで、両液相を分離し、濾過乾燥を行い、必要に応じてこれを2～3回繰り返したのち、DMF-エタノール等で再結晶を行えば、本発明の結合体がえられる。

なお、以上の方法の他、クエンチャーカチオンの中間体である中性のものを、塩化メチレン等に溶解し、これに色素を等モル添加し濃縮し、再結晶を行ってもよい。

または、特開昭 57-188932号に従って空気を吹き込みながら、ニッケルを酸化しアニオン型

として塩を形成してもよい。

なお、本発明の結合体の具体的合成例は、特開昭 58-18848号等に記載されている。

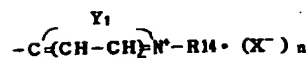
また、本発明の光記録媒体の記録層は、前記結合体に加えて正電荷をもつヘテロ原子を含むヘテロ環を有する色素、または正電荷をもつメチン鎖を有する色素をも含む。

本発明における色素には、特に制限はなく種々のものを用いることができる。

ただ、このような各種色素として、記録層中に含有させたとき、書き込み感度が高く、読み出しのS/N比が高いものは、正電荷をもつヘテロ原子を含むヘテロ環を有する色素か、あるいは正電荷をもつメチン鎖を有する色素である。

このような場合、正電荷をもつヘテロ原子を含むヘテロ環を有する色素としては、特に下記一般式 (I') ~ (IV') で示されるものが好ましい。

一般式 (I')



上記一般式 (I') において、Z, R₁₁, R₁₂, L₁, L₂, 2₁, Y₁, m, R₁₄については、すでに述べた一般式 (I) における場合と同様である。

X⁻ は酸アニオンを表わし、その好ましい例としては、I⁻, Br⁻, C₂O₄⁻, BF₄⁻, CH₃SO₃⁻、

C₂⁻SO₃⁻等を挙げることができる。

n は 1 であるが、X⁻ 以外の場所に - 電荷が存在するときは、n は 0 である。

次に、上記一般式 (I') で示される色素カチオンの具体例を挙げる。

D' I 20	D' I 20	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 21	D' I 21	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 22	D' I 22	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 23	D' I 23	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 24	D' I 24	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 25	D' I 25	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 26	D' I 26	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 27	D' I 27	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 28	D' I 28	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 29	D' I 29	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 30	D' I 30	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 31	D' I 31	I ⁻
D' I 32	D' I 32	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 33	D' I 33	C ₂ O ₄ ⁻

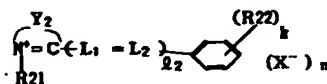
これら色素 2 = 1 または 2 の場合、米国特許第 3615810 号、同第 3314798 号、同第 3505070 号、特公昭 47-20727 号、同 58-49343 号、同 58-14111 号、同 58-1788 号等に従い合成される。

また 2 = 2 および 3 の場合は、J. Chemical

	D ⁺	X ⁻
D' I 1	D' I 1	I ⁻
D' I 2	D' I 2	I ⁻
D' I 3	D' I 3	I ⁻
D' I 4	D' I 4	I ⁻
D' I 5	D' I 5	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 6	D' I 6	I ⁻
D' I 7	D' I 7	I ⁻
D' I 8	D' I 8	I ⁻
D' I 9	D' I 9	I ⁻
D' I 10	D' I 10	I ⁻
D' I 11	D' I 11 + I ⁻	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 12	D' I 12	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 13	D' I 13	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 14	D' I 14	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 15	D' I 15	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 16	D' I 16	C ₂ O ₄ ⁻
D' I 17	D' I 17	I ⁻
D' I 18	D' I 18	I ⁻
D' I 19	D' I 19	C ₂ O ₄ ⁻

Society, 1266 (1961), Berichte, 94, 838 (1960), Bulletin of the Chemical Society of Japan, 43, 1588 (1970) に準じて、メチン鎖を延長し、α, β-不飽和アルデヒドとした後、上記方法に従い合成される。

一般式 (II')



上記一般式 (II') において、Y₂, R₂₁, L₁, L₂, 2₂, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, k については、すでに述べた一般式 (II) と同様である。

X⁻ は酸アニオンを表わす。その好ましい例としては、I⁻, Br⁻, C₂O₄⁻, BF₄⁻, CH₃SO₃⁻、

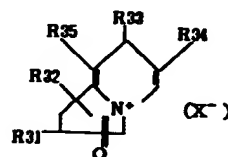
C₂⁻SO₃⁻等を挙げることができる。

n は 1 であるが、X⁻ 以外の場所に - 電荷が存在するときは、n は 0 である。

第 3852283号, 同第 3384487号, 特公昭 57-48058号等に従い合成される。

また $l = 2$ および 3 の場合は, J. Chemical Society, 1288 (1961), Berichte, 94, 838 (1960), Bulletin of the Chemical Society of Japan, 43, 1588 (1970) に準じて, メチレンを延長し, α, β -不飽和アルデヒドとした後, 上記方法に従い合成される。

一般式 (III')



上記一般式 (III') において, R31, R32, R33, R34, R35については, すでに述べた (III) と同様である。

X⁻ は酸アニオンを表わす。その好ましい例としては, I⁻, Br⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, CH₃SO₃⁻, ClSO₃⁻等を挙げることができる。

	D ⁺	X ⁻
D ⁻ II 1	D ⁺ II 1	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 2	D ⁺ II 2	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 3	D ⁺ II 3	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 4	D ⁺ II 4	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 5	D ⁺ II 5	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 6	D ⁺ II 6	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 7	D ⁺ II 7	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 8	D ⁺ II 8	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 9	D ⁺ II 9	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 10	D ⁺ II 10	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 11	D ⁺ II 11	I ⁻
D ⁻ II 12	D ⁺ II 12	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 13	D ⁺ II 13	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 14	D ⁺ II 14	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 15	D ⁺ II 15	ClO ₄ ⁻
D ⁻ II 16	D ⁺ II 16	ClO ₄ ⁻

このような色素は, $l = 1$ または 2 の場合, 特公昭 31-5920号, 米国特許第 1845404号, 同

n は 1 であるが, X⁻ 以外の場所に - 電荷が存在するときは, n は 0 である。

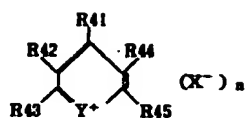
このような色素は, 特開昭 58-17164 号の記載に従い容易に合成される。

次に, 一般式 (III') で示される色素の具体例を挙げる。

	D ⁺	X ⁻
D ⁻ III 1	D ⁺ III 1	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ III 2	D ⁺ III 2	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ III 3	D ⁺ III 3	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ III 4	D ⁺ III 4	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ III 5	D ⁺ III 5	BF ₄ ⁻
D ⁻ III 6	D ⁺ III 6	I ⁻
D ⁻ III 7	D ⁺ III 7	I ⁻
D ⁻ III 8	D ⁺ III 8	I ⁻
D ⁻ III 9	D ⁺ III 9	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ III 10	D ⁺ III 10	BF ₄ ⁻
D ⁻ III 11	D ⁺ III 11	BF ₄ ⁻
D ⁻ III 12	D ⁺ III 12	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ III 13	D ⁺ III 13	ClO ₄ ⁻
D ⁻ III 14	D ⁺ III 14	BF ₄ ⁻
D ⁻ III 15	D ⁺ III 15	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ III 16	D ⁺ III 16	BF ₄ ⁻
D ⁻ III 17	D ⁺ III 17	BF ₄ ⁻
D ⁻ III 18	D ⁺ III 18	BF ₄ ⁻
D ⁻ III 19	D ⁺ III 19	BF ₄ ⁻

D ⁻ III 20	D ⁺ III 20	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ III 21	D ⁺ III 21	BF ₄ ⁻
D ⁻ III 22	D ⁺ III 22	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ III 23	D ⁺ III 23	BF ₄ ⁻
D ⁻ III 24	D ⁺ III 24	BF ₄ ⁻
D ⁻ III 25	D ⁺ III 25	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ III 26	D ⁺ III 26	CF ₃ SO ₃ ⁻

一般式 (IV')



上記一般式 (IV') において、Y⁺、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵については、すでに述べた一般式 (IV) と同様である。

X⁻ は酸アニオンを表わす。その好ましい例としては、I⁻、Br⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、CH₃SO₃⁻、Cl⁻SO₃⁻等を挙げることができる。

n は 1 であるが、X⁻ 以外の場所に - 電荷が

存在するときは、n は 0 である。

このような色素は、特開昭 58-32878 号および J. Org. Chem. 47 27 5235~5239 (1982) 等に従い合成される。

次に、上記一般式 (IV') で示される色素の具体例を挙げる。

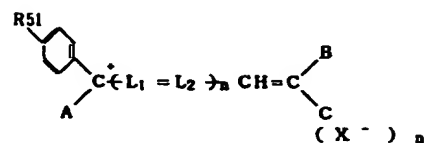
	D ⁺	X ⁻	D ⁺ IV 20	D ⁺ IV 20	BF ₄ ⁻
D ⁻ IV 1	D ⁺ IV 1	ClO ₄ ⁻	D ⁻ IV 21	D ⁺ IV 21	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 2	D ⁺ IV 2	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 22	D ⁺ IV 22	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 3	D ⁺ IV 3	CF ₃ SO ₃ ⁻	D ⁻ IV 23	D ⁺ IV 23	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 4	D ⁺ IV 4	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 24	D ⁺ IV 24	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 5	D ⁺ IV 5	ClO ₄ ⁻	D ⁻ IV 25	D ⁺ IV 25	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 6	D ⁺ IV 6	ClO ₄ ⁻	D ⁻ IV 26	D ⁺ IV 26	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 7	D ⁺ IV 7	CF ₃ SO ₃ ⁻	D ⁻ IV 27	D ⁺ IV 27	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 8	D ⁺ IV 8	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 28	D ⁺ IV 28	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 9	D ⁺ IV 9	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 29	D ⁺ IV 29	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 10	D ⁺ IV 10	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 30	D ⁺ IV 30	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 11	D ⁺ IV 11	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 31	D ⁺ IV 31	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 12	D ⁺ IV 12	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 32	D ⁺ IV 32	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 13	D ⁺ IV 13	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 33	D ⁺ IV 33	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 14	D ⁺ IV 14	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 34	D ⁺ IV 34	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 15	D ⁺ IV 15	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 35	D ⁺ IV 35	ClO ₄ ⁻
D ⁻ IV 16	D ⁺ IV 16	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 36	D ⁺ IV 36	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 17	D ⁺ IV 17	ClO ₄ ⁻	D ⁻ IV 37	D ⁺ IV 37	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 18	D ⁺ IV 18	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 38	D ⁺ IV 38	BF ₄ ⁻
D ⁻ IV 19	D ⁺ IV 19	BF ₄ ⁻	D ⁻ IV 39	D ⁺ IV 39	ClO ₄ ⁻

D ⁻ IV 40	D ⁺ IV 40	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 41	D ⁺ IV 41	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 42	D ⁺ IV 42	BF ₄ ⁻
D ⁻ IV 43	D ⁺ IV 43	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ IV 44	D ⁺ IV 44	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ IV 45	D ⁺ IV 45	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ IV 46	D ⁺ IV 46	PF ₆ ⁻
D ⁻ IV 47	D ⁺ IV 47	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 48	D ⁺ IV 48	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 48	D ⁺ IV 49	BF ₄ ⁻
D ⁻ IV 50	D ⁺ IV 50	BF ₄ ⁻
D ⁻ IV 51	D ⁺ IV 51	PF ₆ ⁻
D ⁻ IV 52	D ⁺ IV 52	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 53	D ⁺ IV 53	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 54	D ⁺ IV 54	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 55	D ⁺ IV 55	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 56	D ⁺ IV 56	CF ₃ SO ₃ ⁻
D ⁻ IV 57	D ⁺ IV 57	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ IV 58	D ⁺ IV 58	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ IV 59	D ⁺ IV 59	C ₂ O ₄ ⁻

D ⁻ IV 60	D ⁺ IV 60	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ IV 61	D ⁺ IV 61	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ IV 62	D ⁺ IV 62	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ IV 63	D ⁺ IV 63	C ₂ O ₄ ⁻

さらに、正電荷を有するメチン鎖を有する色素カチオンとしては、下記一般式(V')で示されるものが好ましい。

一般式(V')



上記一般式(V')において、R51、A、BおよびCについては、すでに述べた一般式(V)と同様である。

X⁻は酸アニオンを表わす。その好ましい例としては、I⁻、Br⁻、C₂O₄⁻、BF₄⁻、CH₃SO₃⁻、C₂H₅SO₃⁻等を挙げることができる。

nは1であるが、X⁻以外の場所に-電荷が

存在するときには、nは0である。

次に、上記一般式(V')で示される色素の具体例を掲げる。

	D ⁺	X ⁻
D ⁻ V 1	D ⁺ V 1	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 2	D ⁺ V 2	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 3	D ⁺ V 3	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 4	D ⁺ V 4	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 5	D ⁺ V 5	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 6	D ⁺ V 6	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 7	D ⁺ V 7	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 8	D ⁺ V 8	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 9	D ⁺ V 9	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 10	D ⁺ V 10	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 11	D ⁺ V 11	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 12	D ⁺ V 12	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 13	D ⁺ V 13	C ₂ ⁻
D ⁻ V 14	D ⁺ V 14	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 15	D ⁺ V 15	C ₂ O ₄ ⁻

D ⁻ V 16	D ⁺ V 16	PF ₆ ⁻
D ⁻ V 17	D ⁺ V 17	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 18	D ⁺ V 18	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 19	D ⁺ V 19	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 20	D ⁺ V 20	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 21	D ⁺ V 21	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 22	D ⁺ V 22	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 23	D ⁺ V 23	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 24	D ⁺ V 24	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 25	D ⁺ V 25	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 26	D ⁺ V 26	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 27	D ⁺ V 27	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 28	D ⁺ V 28	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 29	D ⁺ V 29	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 30	D ⁺ V 30	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 31	D ⁺ V 31	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 32	D ⁺ V 32	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 33	D ⁺ V 33	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 34	D ⁺ V 34	C ₂ O ₄ ⁻
D ⁻ V 35	D ⁺ V 35	C ₂ O ₄ ⁻

このような色素は、J. Am. Chem. Soc. 80 3772~ 3777 (1958) や、Helv. Chim. Acta 24 369E、特開昭58-8149号、同58-181890号等に従い合成される。

これら各色素は、通常、単量体の形をとるが、必要に応じ、重合体の形であってもよい。

この場合、重合体は、色素の2分子以上を有するものであって、これら色素の縮合物であってもよい。

例えば、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 等の官能基の1種以上を、1個または2個以上有する上記色素カチオンの単独ないし共縮合物、あるいはこれらと、ジアルコール、ジカルボン酸ないしその塩化物、ジアミン、ジないしトリイソシアナート、ジエポキシ化合物、酸無水物、ジヘドラジド、ジオミノカルボナート等の共縮合成分や他の色素との共縮合物がある。

あるいは、上記の官能基を有する色素を単独で、あるいはスペーサー成分や他の色素とともに

に、金属系架橋剤で架橋したものであってもよい。

この場合、金属系架橋剤としては、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシド、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のキレート（例えば、 β -ジケトン、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸ないしそのエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、エノール性活性水素化合物等を配位子とするもの）、

チタン、ジルコン、アルミニウム等のシアレートなどがある。

さらには、 $-OH$ 、 $-OCOR$ 基、および $-COOR$ 基（ここに、Rは置換ないし非置換のアルキル基ないしアリール基である）のうち少なくとも1つを有する色素の1種または2種以上、あるいはこれと、他のスペーサー成分ないし他の色素とをエステル交換反応によって、 $-COO-$ 基によって結合したのもも使用可能である。

この場合、エステル交換反応は、チタン、ジルコン、アルミニウム等のアルコキシドを触媒とすることが好ましい。

加えて、上記の色素は、樹脂と結合したものであってもよい。

このような場合には、所定の基を有する樹脂を用い、上記の重合体の場合に準じ、樹脂の側鎖に、縮合反応やエステル交換反応によったり、架橋によったりして、必要に応じスペーサー成分等を介し、色素を連結する。

このような結合体の含有量は、10~80wt%、好ましくは30~60wt%とする。

結合体が80wt%をこえると光記録媒体としての吸光度および反射率が小さくなる。また、相溶性が悪くなり、成膜性が劣るので、S/N比が小さくなり読取劣化が起こる。

結合体が10wt%未満であると、クエンチャーが少なくなるので、再生劣化を生じる。

また、不変な対アニオンが記録層中に存在し、このため加水分解が起こり、酸、アルカリ

等を生じやすく、耐湿性が悪くなる。

なお、必要に応じ、結合体および色素は、その2種以上が含有されていてもよい。

このような結合体と色素の混合物は、本発明の効果をそこなわない範囲で、他の色素と組み合わせ記録層を形成してもよい。

記録層中には、必要に応じ、樹脂が含まれていてもよい。

用いる樹脂としては、自己酸化性、解重合性ないし熱可塑性樹脂が好適である。

これらのうち、特に好適に用いることができる熱可塑性樹脂には、以下のようなものがある。

i) ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1など。

ii) ポリオレフィン共重合体

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-ブ

ロビレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレンプロピレンターポリマー (EPT) など。

この場合、コモノマーの重合比は任意のものとすることができる。

iii) 塩化ビニル共重合体

例えば、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルないしメタアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリロニリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニルエーテル共重合体、エチレンないしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

iv) 塩化ビニリデン共重合体

vii) スチレン類重合体

例えば、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2,5-ジクロルスチレン、 α 、 β -ビニルナフタレン、 α -ビニルピリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体、例えば、 α -メチルスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体。

viii) クマロン-インデン樹脂

クマロン-インデン-スチレンの共重合体。

ix) テルペン樹脂ないしビコライト

例えば、 α -ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルペン樹脂や、 β -ピネンから得られるビコライト。

x) アクリル樹脂

特に下記式で示される原子団を含むものが好ましい。

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-ブタジエン-ハロゲン化ビニル共重合体など。

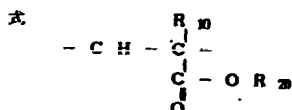
この場合、共重合比は、任意のものとすることができる。

v) ポリスチレン

vi) スチレン共重合体

例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体 (AS樹脂)、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体 (ABS樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体 (SMA樹脂)、スチレン-アクリル酸エステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。



上記式において、 R_{10} は、水素原子またはアルキル基を表わし、 R_{20} は、置換または非置換のアルキル基を表わす。この場合、上記式において、 R_{10} は、水素原子または炭素原子数1~4の低級アルキル基、特に水素原子またはメチル基であることが好ましい。

また、 R_{20} は、置換、非置換いずれのアルキル基であってもよいが、アルキル基の炭素原子数は1~8であることが好ましく、また、 R_{20} が置換アルキル基であるときには、アルキル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基 (特に、ジアルキルアミノ基) であることが好ましい。

このような上記式で示される原子団は、他のくりかえし原子団とともに、共重合体を形成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種

または2種以上をくりかえし単位とする単独重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

xi) ポリアクリロニトリル

xii) アクリロニトリル共重合体

例えば、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリロニトリル-ビニルピリジン共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸ブチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

xiii) ダイアセトンアクリルアミドポリマー

アクリロニトリルにアセトン作用させたダイアセトンアクリルアミドポリマー。

xiv) ポリ酢酸ビニル

酸、アジピン酸、セバスチン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二塩基酸と、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類との縮合物や、共縮合物が好適である。

そして、これらのうちでは、特に脂肪族二塩基酸とグリコール類との縮合物や、グリコール類と脂肪族二塩基酸との共縮合物は、特に好適である。

さらに、例えば、無水フタル酸とグリセリンとの縮合物であるグリブタル樹脂を、脂肪酸、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリブタル樹脂等も好適に使用される。

xv) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用される。

xvi) 酢酸ビニル共重合体

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重合体など。

共重合比は任意のものであってよい。

xvii) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチルエーテルなど。

xviii) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13等の通常のホモナイロンの他、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-6/12、ナイロン6/6-6/11等の重合体や、場合によっては変性ナイロンであってもよい。

xix) ポリエステル

例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとすることができる。

xx) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂。

特に、グリコール類とジイソシアナート類との縮合によって得られるポリウレタン樹脂、とりわけ、アルキレングリコールとアルキレンジイソシアナートとの縮合によって得られるポリウレタン樹脂が好適である。

xxi) ポリエーテル

スチレンホルマリン樹脂、環状アセタールの開環重合物、ポリエチレンオキサイドおよびグリコール、ポリプロピレンオキサイドおよびグリコール、プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド共重合体、ポリフェニレンオキサイドなど。

xxii) セルロース誘導体

例えば、ニトロセルロース、アセチルセル

ロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなど、セルロースの各種エステル、エーテルないしこれらの複合体。

xxiii) ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタンカーボネート、ジオキシジフェニルプロパンカーボネート等の各種ポリカーボネート。

xxiv) アイオノマー

メタクリル酸、アクリル酸などのNa、Li、Zn、Mg塩など。

xxv) ケトン樹脂

例えば、シクロヘキサノンやアセトフェノン等の環状ケトンとホルムアルデヒドとの縮合物。

xxvi) キシレン樹脂

例えば、m-キシレンまたはメシチレンとホルマリンとの縮合物、あるいはその変性

体。

xxvii) 石油樹脂

C₅系、C₉系、C₅-C₉共重合系、ジシクロペンタジエン系、あるいは、これらの共重合体ないし変性体など。

xxviii) 上記 i) ~ xxvii) の2種以上のブレンド体、またはその他の熱可塑性樹脂とのブレンド体。

なお、樹脂の分子量等は、種々のものであってもよい。

このような樹脂と、前記の結合体とは、通常、重量比で1対0.1~100の広範な量比にて設けられる。

なお、このような記録層中には、必要に応じて、別途他のクエンチャー、例えば特願昭58-181388号等に記載したものが含有されてもよい。

このような記録層を設けるには、一般に常法に従い噴設すればよい。

そして、記録層の厚さは、通常、0.03~10μm程度とされる。

なお、このような記録層には、この他、他の色素や、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、安定剤、分散剤、酸化防止剤、そして架橋剤等が含有されていてもよい。

このような記録層を設けるには、基体上に、所定の溶媒を用いて噴布、乾燥すればよい。

なお、噴布に用いる溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸ブチル、酢酸エチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系、ア

ルコール系などを用いればよい。

このような記録層を設ける基体の材質としては、書き込み光および読み出し光に対し実質的に透明なものであれば、特に制限はなく、各種樹脂、ガラス等いずれであってもよい。

また、その形状は使用用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト等いずれであってもよい。

なお、基体は、通常、トラッキング用の溝を有する。

また、基体用の樹脂材質としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルサルフォン、メチルペンテンポリマー等の、みぞ付きないしみぞなし基体が好適である。

これらの基体には、耐溶剤性、ぬれ性、表面張力、熱伝導度等を改善するために、基体上に下地層を形成することが好ましい。下地層の材質としては、Si、Ti、Al、Zr、In、Ni、Ta等の有機錯化合物や有機多官能

性化合物を塗布、加熱乾燥して形成された酸化物であることが好ましい。

その他、各種感光性樹脂等下地層としてを用いることもできる。

また、記録層上には、必要に応じ、各種最上層保護層、ハーフミラー層などを設けることもできる。ただし、記録層は単層膜とし、反射層を記録層の上または下に積層しないことが好ましい。

本発明の媒体は、このような基体の一面上に上記の記録層を有するものであってもよく、その両面に記録層を有するものであってもよい。

また、基体の一面上に記録層を塗設したものを2つ用い、それらを記録層が向かいあうようにして、所定の間隙をもって対向させ、それを密閉したりして、ホコリやキズがつかないようにすることもできる。

IV 発明の具体的作用

本発明の媒体は、走行ないし回転下において記録光をパルス状に照射する。このとき記録層中の色素の発熱により、色素が融解し、ビットが形成される。

このように形成されたビットは、やはり媒体の走行ないし回転下、読み出し光の反射光ないし透過光、特に反射光を検出することにより読み出される。

この場合、記録および読み出しは、基体側から基体をとおして行う。

そして、一旦記録層に形成したビットを光ないし熱で消去し、再書き込みを行うこともできる。

なお、記録ないし読み出し光としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、Arレーザー、He-Cdレーザー等を用いることができる。

V 発明の具体的効果

本発明によれば、光記録媒体としての吸光度が大きくなり、反射率が高くなる。

そして、溶解性が良好で成膜性がよいので書き込み感度のよい、読み出しS/N比の良好な光記録媒体がえられる。

この場合、本発明では、色素カチオンとクエンチャーアニオンのイオン結合体に色素を加えるので、色素とクエンチャーの混合物より読み出し光による再生劣化が小さく、耐光性も良いので、明室保存による特性劣化が少ない。

さらに、結合体のみからなる記録媒体より吸光度が大きくなり、反射率が高くなる。

従って、反射層を設けなくても、基体をとおして書き込みと読み出しを良好に行うことができる。

そして、溶解性が良好で、結晶化も少ない。

VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

下記表 1 に示される結合体 D と色素 D' を用い、表 1 に示される割合にて所定の溶媒中に溶解し、シリコンコロイド分散液（コロコート N-103X（コロコート社製））を織布、加水分解して下地層（0.01 μ ）を設けた直径 30 cm のアクリルディスク基板上に、結合体 D：色素 D' が所定の重量比になるようにして、0.06 μ m の厚さに織布設層して、各種媒体をえた。

この場合、表 1 において、NC は、炭素含量 11.5～12.2%、JIS K 8703 にもとづく粘度 80 秒のニトロセルローズであり、その含有量は 10 wt% である。

これとは別に比較のため、色素カチオンとクエンチャーアニオンの結合体のみからなる媒体と、色素のみの媒体ならびに D' I 21 のパーク

ロレート（D' I 21）、および Q⁻ 1-8 のテトラブチルアンモニウム塩（Q 1-8）を混合して含む媒体を作成した。

なお、用いた色素は上記にて例示した No. のものを用いた。

さらに、表 1 には結合体、色素、クエンチャーのおのの重量比が示される。

このようにして作製した各媒体につき、900 rpm にて回転させながら、半導体レーザー（830 nm）または He-Ne レーザーを用いて、基板裏面側から書き込みを行った。

各媒体につき、書き込み光のパルス巾を変更して照射し、消光比 2.0 がえられるパルス巾を測定し、その逆数をとって、書き込み感度とした。

また、集光部出力を 10 mW、周波数 2 kHz にて書き込みを行い、次いで半導体レーザー（830 nm、集光部出力は 1 mW）を読み出し光とし、基板をとおしての反射光を検出してヒューレットパッカード社製のスペクトラムアナライザ

ーにて、バンド巾 30 kHz で S/N 比を測定した。

また、1 mW のレーザー読み出し光を 1 μ sec 巾、3 kHz のパルスとして、静止状態で 5 分間照射した後の、媒体裏面側からの反射率の変化（%）を測定して、再生劣化を評価した。

これらの結果を表 2 に示す。

No.	結合体 (wt%)	色素 (wt%)	クエンチャー (wt%)	NC (wt%)	書き込み感度 (1/%)	再生劣化 (%)
1	D	5 (80)	D' 111 (40)	1	1	1
2	D	11 (80)	D' 12 (50)	1	1	1
3	D	14 (80)	D' 121 (70)	1	1	1
4	D	20 (40)	D' 113 (60)	1	1	1
5	D	24 (80)	D' 113 (50)	1	1	1
6	D	32 (80)	D' 118 (40)	1	1	1
7	D	48 (80)	D' 118 (40)	1	1	1
8	D	57 (40)	D' 113 (60)	1	1	1
9	D	58 (80)	D' 113 (40)	1	1	1
10	D	58 (40)	D' 113 (60)	1	1	1

10	"	4.5	5	3.3
11 (比較例)	"	4.2	2	5.0
12 (比較例)	"	4.2	6.4	6.3
13 (比較例)	"	4.1	4	3.3
14 (比較例)	"	4.1	7	2.5

11 (比較例)	D 57 (100)	-	-
12 (比較例)	-	D' W 59 (100)	-
13 (比較例)	-	D' V 27 (70)	Q'_{1-8} $N'(C_6H_5)_4(39)$
14 (比較例)	-	D' II 13 (80)	Q'_{1-12} $N'(C_6H_5)_4(40)$

表 2

サンプル No.	使 用 レーザー	C/N 比 (dB)	再生劣化によ る反折率変化 (%)	遅 延 $\times 10^{-3}$ (sec)
1	He-Ne	4.8	3	5.0
2	"	4.8	2	3.3
3	"	4.7	4	3.3
4	半導体	4.7	4	3.3
5	"	4.8	5	3.3
6	"	4.6	3	5.0
7	"	4.7	3	5.0
8	"	4.7	4	3.3
9	"	4.8	2	5.0

表 2 に示される結果から、本発明の効果があ
きらかである。

すなわち、本発明によれば通常の色素を単独
で用いるときと比較して、再生劣化が格段と減
少する。また、色素とクエンチャーとを混合
して用いるときと比較して、あるいは結合体を
単独で用いるときと比較して、C/N 比が 3 dB
以上も向上する。

出願人 ティーディーケイ株式会社
代理人 弁理士 石 井 陽



第1頁の続き

⑥Int. Cl.⁴

G 11 C 13/04

識別記号

庁内整理番号

7341-5B

⑦発明者 高橋 一夫 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑧発明者 黒岩 顕彦 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内